

**FIRE RETARDANT THERMOPLASTIC COPOLYESTER COMPOSITION****Patent number:** JP62232452**Publication date:** 1987-10-12**Inventor:** ARUBAATO REOPORUDO SHIEIN**Applicant:** DU PONT**Classification:**

**- International:** C08G63/672; C08K3/34; C08K13/06; C08L67/02;  
H01B3/42; C08G63/00; C08K3/00; C08K13/00;  
C08L67/00; H01B3/42; (IPC1-7): C08K3/22; C08K3/26;  
C08K3/34; C08K3/36; C08K5/19; C08K5/34; C08L27/18;  
C08L67/02

**- european:** C08G63/672; C08K3/34B; C08K13/06; C08L67/02B;  
H01B3/42

**Application number:** JP19870076514 19870331**Priority number(s):** US19860847190 19860402**Also published as:**

EP0239986 (A2)

US4708975 (A1)

EP0239986 (A3)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP62232452

Abstract of corresponding document: **US4708975**

Flame retardant thermoplastic multi-block copolyester compositions containing a bromine or chlorine containing flame retardant; antimony trioxide; an organophilic clay which is the reaction product of at least one quaternary ammonium salt with a smectite clay fumed or colloidal silica or polytetrafluoroethylene; 5-100 parts per 100 parts multi-block copolyester of alumina trihydrate and up to about 100 parts per 100 parts multi-block copolyester of calcium carbonate.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide**BEST AVAILABLE COPY**

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-232452

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月12日

C 08 L 67/02

K J Z

A-6904-4J

C 08 K 3/22

CAM

3/26

CAM

3/34

CAM

3/36

CAM

5/19

CAM

5/34

CAE

C 08 L 67/02

K J R

B-6904-4J

K J S

D-6904-4J

※審査請求 未請求 発明の数 1 (全 21 頁)

⑮ 発明の名称 耐燃性の熱可塑性コポリエステル組成物

⑯ 特 願 昭62-76514

⑰ 出 願 昭62(1987)3月31日

優先権主張 ⑱ 1986年4月2日 ⑲ 米国(US) ⑳ 847190

㉑ 発 明 者 アルバート・レオポルド・シェイン アメリカ合衆国デラウェア州19803ウilmington・サドラーレイ 303

㉒ 出 願 人 イー・アイ・デュボン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー アメリカ合衆国デラウェア州ウilmington・マーケットストリート 1007

㉓ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名  
最終頁に続く

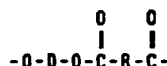
## 明 細 書

## 1 発明の名称

耐燃性の熱可塑性コポリエステル組成物

## 2 特許請求の範囲

## 1. (a) 本質的に (A) 式



式中、Dは250以下の分子量を有する低分子量ジオールからヒドロキシルを除去した後に残留する二価の基であり、そしてRは300以下の分子量を有するジカルボン酸からカルボキシル基を除去した後に残留する二価の基であり、その際にD及びRは本質的に少なくとも5000の数平均分子量を有する短鎖エステル単位からなる重合体が少なくとも150℃の融点を有するように選択する、を有する反復短鎖エステル単位からなる反復高融点ブロック、(B)ヒドロキシル基もしくはカルボキシル基またはその混合物を含み、そして

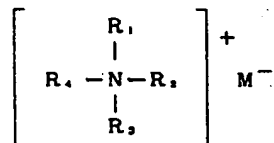
400～4000の数平均分子量および約100℃以下の融点を有する化合物から誘導される反復低融点ブロック、並びに(C)反復ブロック(A)及び(B)を結合させてマルチブロックコポリエステルを生成させるに十分な量であり、その際に(B)に対する(A)の重量比が約1:0.12～1:4になる二官能性基、からなるフィルム形成用分子量のマルチブロックコポリエステル、

(b) 該マルチブロックコポリエステル100部当り約5～35部の、少なくとも50重量%の臭素または塩素を含む含臭素または含塩素耐燃剤、

(c) 該含臭素または含塩素耐燃剤1部当り約0.20～1.5部の三酸化アンチモン、

(d) (1) 該マルチブロックコポリエステル100部当り少なくとも約1部の、少なくとも1つの第四級アンモニウム塩と少なくとも75 meq/100g 粘土のイオン交換容量を有するスメクタイト粘土との反応生成物である親有機性

粘土であり、その際に該第四級アンモニウム塩が式



式中、 $M^-$ は塩素、臭素、ヨウ素、亜硝酸、水酸基、酢酸、メチル硫酸イオン及びその混合物よりなる群から選ばれ、 $R_1$ は炭素原子12～22個を有するアルキル基であり、そして $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は水素、炭素原子1～22個を含むアルキル基、アリール基及びアルキル鎖に炭素原子1～22個を含むアラルキル基よりなる群から選ぶ、

を有する親有機性粘土、(2)該マルチブロックコポリエステル100部当たり少なくとも約2部の煙霧コロイド状シリカ、または(3)該マルチ

-3-

載の熱可塑性組成物。

4. 成分(e)及び(f)の全量がマルチブロックコポリエステル100部当たり約80部より少ない、特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性組成物。

5. 反復高融点ブロックが約30重量%までのイソフタル酸またはテレフタル酸を含むエチレングリコールもしくは1,4-ブタンジオール及びテレフタル酸またはその混合物から誘導される、特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性組成物。

6. 反復低融点ブロックが約2.0～4.3の酸素に対する炭素の原子比、及び約400～4000の数平均分子量を有するポリ(アルキレンオキシド)グリコールから誘導する、特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性組成物。

7. ポリ(アルキレンオキシド)グリコールが600～2000の数平均分子量を有するポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールである、特許請求の範囲第6項記載の熱可塑性組成物。

8. ポリ(アルキレンオキシド)グリコールが

ーブロックコポリエステル100部当たり少なくとも約0.2部のポリテトラフルオロエチレンから選ばれる滴下抑制剤、

(e)該マルチブロックコポリエステル100部当たり約5～100部のアルミナ三水和物、並びに

(f)マルチブロックコポリエステル100部当たり約100部までの炭酸カルシウムからなり、但し、(e)及び(f)の全量がマルチブロックコポリエステル100部当たり約140部より少ない、実質的に非滴下性の、低スス発生性の、高いチヤー生成性の、耐燃性の熱可塑性コポリエステル組成物。

2. コポリエステルがマルチブロックコポリエステル100部当たり5～60部のアルミナ三水和物を含有する、特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性組成物。

3. コポリエステルがマルチブロックコポリエステル100部当たり5～60部の炭酸カルシウムを含有する、特許請求の範囲第1または2項記

-4-

1500～2800の数平均分子量及び15～35重量%のエチレンオキシド含有量を有するエチレン-オキシドキヤツピングされたポリ(プロピレンオキシド)グリコールである、特許請求の範囲第6項記載の熱可塑性組成物。

9. 反復低融点ブロックがポリエステルグリコールから誘導される、特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性組成物。

10. 含臭素耐燃剤がN, N'-エチレンビス(テトラプロモフタルイミド)である、特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性組成物。

11. 親有機性粘土がベントナイト粘土と塩化ジメチルベンジル(水素化されたタロウ)アンモニウム10～90重量%及び塩化ジメチルジ(水素化されたタロウ)アンモニウム10～90重量%の混合物との反応生成物である、特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性組成物。

12. マルチブロックコポリエステルが本質的に1,4-ブタンジオール並びにテレフタル酸及びイソフタル酸またはそのエステルの混合物か

ら誘導される高融点ブロック、及び約800～1200の数平均分子量を有するポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールから誘導される低融点ブロックからなり、低融点ブロックに対する高融点ブロックの重量比が1:0.5～1:3であり、約5～3.5部のN, N'-エチレンビス(テトラブロモフタルイミド)、並びに該含炭素耐燃剤1部当り約0.3～0.6部の三酸化アンチモン及び該マルチブロックコポリエステル100部当り約2～10部のベントナイト粘土とジメチルベンジル(水素化されたタロウ)10～90重量%及び塩化ジメチルジ(水素化されたタロウ)アンモニウム10～90重量%の混合物との反応生成物である親有機性粘土または該マルチブロックコポリエステル100部当り3～20部の煙霧コロイド状シリカもしくは該マルチブロックコポリエステル100部当り0.2～2部のポリテトラフルオロエチレンからなる、特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性組成物。

13. 滴下抑制剤がマルチブロックコポリエ

-7-

多数のハロゲン化された有機化合物は単独でか、または三酸化アンチモンと組合わせて試験されるか、またはポリエステル物質重合体またはランダムコポリエステルにも使用することが推奨された。マルチブロック(multi-block)コポリエステルの比較的高い可燃性、かかるコポリエステルの溶融処理中の劣化のし易さ、及びかなりの量の添加物の存在下で~~※~~のマルチブロックコポリエステル、使用できるたわみ性の保持の困難さのために、ススの発生量が低く、チャー(char)の生成が高く、そして燃焼した場合に実質的に滴下性でない(nondripping)十分に許容され得る耐燃性マルチブロックコポリエステル組成物に対する必要性が未だ存在する。本発明は高まつた劣化を示さずに、且つ実質的に出発重合体の有用量のたわみ性を保持する耐燃性マルチブロックコポリエステル組成物を与える。更に、そして最も重要なことに、これらの耐燃性組成物はスス発生が低く、チャー生成が高く、そして燃焼した場合に実質的に滴下しない。

ステル100部当り約3～20部の量の煙霧コロイド状シリカである、特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性組成物。

14. 滴下抑制剤がマルチブロックコポリエステル100部当り約0.2～2部の量のポリテトラフルオロエチレンである、特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性組成物。

15. 滴下抑制剤がマルチブロックコポリエステル100部当り約2～10部の量の親有機性粘土である、特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性組成物。

### 3 発明の詳細な説明

熱可塑性コポリエステルエラストマーは他の熱可塑性重合体に関して独特であるその顕著な物理的特性のために多くの分野で認められている。しかしながら、コポリエステルエラストマーは可燃性であり、そしてこのことにより電気部品、電話線の被覆、光学ファイバーの外側の被覆及び耐燃性材料が必要とされる他の製品を製造する際にその有用性が限定される。

-8-

最近、コポリエステルに燃焼に抵抗する耐燃剤及び滴下抑制用煙霧コロイド状シリカまたは少なくとも1つの第四級アンモニウム塩とスメクタイト粘土との反応生成物である親有機性(organo-philic)粘土の配合物を加えることにより実質的に非滴下性の耐燃性コポリエステルが開発された。かかる耐燃性の、滴下抑制コポリエステルは共にE. I. デュ・ポン・デ・ネムアーズ・アンド・カンパニー(du Pont de Nemours and Company)に帰属するマツケナ(McKenna)による1985年6月4日付け米国特許第4,521,557号及びシャイン(Shain)による米国特許出願第605,550号に記載されている。上記のこれらの耐燃性の、実質的に非滴下性のコポリエステル組成物はこれらのものが燃焼時に実質的に非滴下性であるため、特に光学ファイバー及び電線の被覆物に全く有用である。しかしながら、耐燃性で、非滴下性のマルチブロックコポリエステル組成物は燃焼時にかなりの量のスス及び極めて少量のチャーを発生する。例えば高圧(plenum)ケ

ーブル被覆のように多くの用途に対し、組成物は燃焼時に耐燃性であるばかりでなく、勿論火事の際に重大な障害を与え、そして広範囲の建造物に二次的な損害を生じさせるススの量を最少限にすべきである。更に、組成物は高いチャー生成を有すべきである。高いチャー生成はチャーは例えば電線の束の上に十分に元の状態で残り、そして絶縁体として作用するために有利である。チャーは外部の火災の熱のある部分を電線の束から遠ざけ、炎に対するその寄与を最小にし、そして電線がその通常の機能を果たす時間を最大にする。多くの組成物が燃焼時の重合体により大量のススを発生させ、そして少量のチャーを生成させるために製造業者により拒否されている。

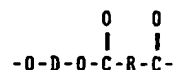
本発明は絶縁された電話線、例えば光学ファイバーの束を防炎性ジャケット物質で被覆する際に特に有用である新規なコポリエステル組成物に関するものであり、本発明のコポリエステル組成物は耐燃性であり、且つ実質的に非滴下性であるばかりでなく、加えてかかる組成物は高いチャー生

成と共に低いスス発生特性を有する。

本発明のコポリエステル組成物は少量のチャー生成添加物を加えることによりスス発生を低下させることができ、そしてセラミツク障壁中に膨張せずに行うことができる。

本発明は

(a) 本質的に (A) 式



式中、Dは250以下の分子量を有する低分子量ジオールからヒドロキシルを除去した後に残留する二価の基であり、そしてRは300以下の分子量を有するジカルボン酸からカルボキシル基を除去した後に残留する二価の基であり、その際にD及びRは本質的に少なくとも5000の数平均分子量を有する短鎖エステル単位からなる重合体が少なくとも150℃の融点を有するように選択する、を有する反復短鎖エステル単位からなる反復高融

-11-

点ブロック、(B)ヒドロキシル基もしくはカルボキシル基またはその混合物を含み、そして400~4000の数平均分子量および約100℃以下の融点を有する化合物から誘導される反復低融点ブロック、並びに(C)反復ブロック

(A)及び(B)を結合させてマルチブロックコポリエステルを生成させるに十分な量であり、その際に(B)に対する(A)の重量比が約1:0.12~1:4になる二官能性基からなるフィルム形成用分子量のマルチブロックコポリエステル、

(b) 該マルチブロックコポリエステル100部当たり約5~35部の、少なくとも50重量%の臭素または塩素を含む臭素または塩素耐燃剤、

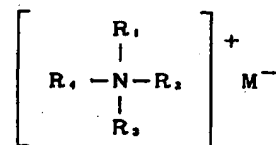
(c) 該臭素または塩素耐燃剤1部当たり約0.20~1.5部の三酸化アンチモン、

(d) (1) 該マルチブロックコポリエステル100部当たり少なくとも約1部の、少なくとも1つの第四級アンモニウム塩を少なくとも75

-13-

-12-

meq/100g粘土のイオン交換容量を有するスメクタイト粘土との反応生成物である親有機性粘土であり、その際に該第四級アンモニウム塩が式



式中、M<sup>-</sup>は塩素、臭素、ヨウ素、亜硝酸、水酸基、酢酸、メチル硫酸イオン及びその混合物よりなる群から選ばれ、R<sub>1</sub>は炭素原子12~22個を有するアルキル基であり、そしてR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は水素、炭素原子1~22個を含むアルキル基、アリアル基及びアルキル鎖に炭素原子1~22個を含むアラールキル基よりなる群から選ぶ、

を有する親有機性粘土、(2) 該マルチブロッ

クコポリエステル100部当り少なくとも約2部の煙霧コロイド状シリカ、または(3)該マルチブロックコポリエステル100部当り少なくとも約0.2部のポリテトラフルオロエチレンから選ばれる滴下抑制剤、

(e) 該マルチブロックコポリエステル100部当り約5～100部のアルミナ三水和物、並びに

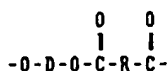
(f) マルチブロックコポリエステル100部当り約100部までの炭酸カルシウムからなり、但し、(e)及び(f)の全量がマルチブロックコポリエステル100部当り約140部より少ない、実質的に非滴下性の、低スス発生の、高いチャー生成の、耐燃性の熱可塑性コポリエステル組成物を提供する。

本発明の組成物は通常のゴム押出技術により容易に処理され、そして燃焼時に原理的にスス発生が低く、そしてチャー生成が高いために電話線及び光学ファイバー用の高圧ケーブル被覆用に特に有用である。

-15-

下)からなる。低融点及び高融点ブロックを例えば高または低融点ブロックをジオール、ジカルボン酸、ジエポキシドまたはジイソシアネートと反応させることにより誘導し得るに二官能性基により結合される。高融点ブロックは使用温度で結晶化してマルチブロックエラストマー中に物理的交叉結合を与え、一方低融点ブロックはエラストマー性の特徴を与える。一般に約150～250℃程度の処理温度で高融点ブロックは溶解し、そして溶解した重合体は熱プラスチックとして処理し得る。

式



の反復短鎖エステル単位からなる高融点ブロックは250以下の分子量を有する1つまたはそれ以上の低分子量ジオール、HODOH及び300以下の分子量を有する1つまたはそれ以上のジカル

新規な低いスス発生の、高いチャー生成の、耐燃性の熱可塑性マルチブロックコポリエステル組成物はこのものに有効量の含炭素または含塩素耐燃剤；三酸化アンチモン；通常200μmより小さい粒径を有する親有機性粘土、煙霧コロイド状シリカまたはポリテトラフルオロエチレン；並びに少量のアルミナ三水和物及び場合によつては炭酸カルシウムを配合させた。アルミナ三水和物のみ、またはアルミナ三水和物及び炭酸カルシウムの組合せにより実質的に非滴下性の耐燃性コポリエステル組成物が生じ、このものは有用量の伸び及びたわみ性を保持し、そして最も重要なことにはこの組成物は燃焼時にアルミナ三水和物を含まぬ同様の組成物と比較した場合に低い率のススを発生し、そして高いチャーの生成を行う。

本発明に有用である熱可塑性マルチブロックコポリエステルは本質的に高い融点（少なくとも150℃）を有する上記の反復短鎖エステル単位の反復ブロック及び約400～4000の数平均分子量を有する反復低融点ブロック（100℃以

-16-

ボン酸、HOOCRCOOHから誘導される。

本明細書に用いられる「低分子量ジオール」なる用語は等価のエステル生成用誘導体も含むべきであるが、但し必要とされる分子量はジオールのみであり、その誘導体に関するものではない。

炭素原子2～15個を有する脂肪族または環状脂肪族ジオールは例えばエチレン、プロピレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、2,2-ジメチルトリメチレン、ヘキサメチレン及びデカメチレングリコール、ジヒドロキシシクロヘキサン及びシクロヘキサジメタノールが好ましい。また不飽和ジオール例えばブテン-2-ジオール-1,4をブタンジオール-1,4と混合して殊に少量で使用し得る。

本明細書に用いる「ジカルボン酸」なる用語はコポリエステル重合体の生成においてグリコール及びジオールと反応させる際にジカルボン酸と実質的に同様に作用する2個の官能性カルボキシル基を有するジカルボン酸の等価物を含む。これらの等価物にはエステル及びエステル生成用誘導体

-17-

-18-

例えば酸無水物が含まれる。分子量の要求は酸に関するものであり、その等価のエステルまたはエステル生成用誘導体に関するものではない。

脂肪族ジカルボン酸例えばシクロヘキサンジカルボン酸、及び芳香族ジカルボン酸の両方を用いることができ、好ましくは芳香族ジカルボン酸を用いる。コポリエステル重合体を製造する際の芳香族ジカルボン酸の中で、炭素原子8～16個を有するもの、殊にフェニレンジカルボン酸、即ちフタル酸、テレフタル酸及びイソフタル酸並びにそのジメチルエステルが好ましい。

ジオール及びジカルボン酸は少なくとも

5000の数平均分子量を有し、そして殊に短鎖エステル単位から誘導される重合体に対して少なくとも150℃の融点を与えるように選ばなければならない。好適な高融点ブロックはエチレングリコールまたは1,4-ブタンジオールからテレフタル酸単独或いは約30重量%までのイソフタル酸もしくはフタル酸またはその混合物との混合物と反応させることにより誘導される。

-19-

ンオキシド)グリコールは600～1600、特に800～1200の数平均分子量を有するポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、並びに1500～2800の数平均分子量及び15～35重量%のエチレンオキシド含有量を有するエチレンオキシドキヤツピングされたポリ(プロピレンオキシド)グリコールを含む。

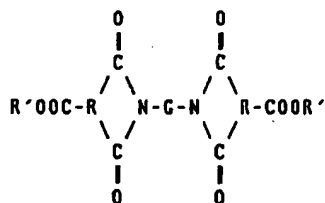
本明細書に述べるポリオキシアルキレンジイミド二塩基性酸は平均分子量が約700より大、最も好ましくは約900より大である高分子量ジイミド二塩基性酸である。これらのものは2個の隣接するカルボキシル基または酸無水物基及びエステル化できなければならず、そして好ましくは高分子量ポリオキシアルキレンジアミンでイミド化されない追加のカルボキシル基を含む1つまたはそれ以上のトリカルボン酸化合物のイミド化反応により調製し得る。

一般に、本明細書に有用であるポリオキシアルキレンジイミド二塩基性酸は式

該マルチブロックコポリエステル中の低融点ブロックはヒドロキシル基もしくはカルボキシル基またはその混合物を含む400～4000の数平均分子量を有する種々の化合物により提供され得る。低融点ブロックを生成させる際に適する化合物にはポリ(アルキレンオキシド)グリコール、ポリオキシアルキレンジイミド二塩基性酸、低融点ポリエステルグリコール及び炭化水素グリコールまたは二塩基性酸が含まれる。

代表的なポリ(アルキレンオキシド)グリコールは約2.0～4.3の炭素対酸素の原子比及び約400～4000の数平均分子量を有し、そしてポリ(エチレンオキシド)グリコール、ポリ(1,2-及び1,3-プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、エチレンオキシド及び1,2-プロピレンオキシドのランダムまたはブロック共重合体、並びにテトラヒドロフランと少量の第二の単量体例えばエチレンオキシドとのランダムまたはブロック共重合体が含まれる。好適なポリ(アルキレ

-20-



式中、各々のRは独立して三価の有機性基、好ましくはC<sub>2</sub>～C<sub>10</sub>脂肪族、芳香族または環式脂肪族三価有機性基であり；

各々のR'は独立して水素または好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>脂肪族及び環式脂肪族基並びにC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>芳香族基例えばベンジルよりなる群から選ばれる一価の有機性基、最も好ましくは水素であり；そして

Gは約600～約12000、好ましくは約900～約4000の平均分子量、及び約1.8～約4.3の炭素対酸素の比を有する長鎖エーテルグリコールの末端(またはできる限り末端に近い)ヒドロキシ基の除去後に残留する基である。

により特徴づけることができる。

必要とされる低溶融（即ち約100℃以下）ポリエステルグリコールはポリラクトンまたは低分子量ジオール（即ち約250より小）及び脂肪族ジカルボン酸の反応生成物のいずれかである。代表的な低溶融ポリエステルグリコールはジオール例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、2,2-ジメチル-1,3-アロパンジオール並びにエチレングリコール及びアロピレングリコールの混合物と二塩基性酸例えばアジピン酸、グルタル酸、ヒメリン酸、スベリン酸及びイソセバシン酸との反応により得られる。また低溶融ポリエステルグリコールとして不飽和及び飽和カプロラクトンまたはブチロラクトンから誘導されるポリラクトングリコールも使用できる。好適なポリエステルグリコールには800～2500の数平均分子量を有するポリカプロラクトングリコール及びポリ（テトラメチレンアジバート）グリコールが含まれる。

-23-

完全に破壊する高融点エステルブロックを用いて起こり得るために異なった方法が必要とされる。

エステル交換による代表的なコポリエステル製造方法はエステル化により生じる水及び／またはエステル交換により生じるメタノールを留去させながら、ジカルボン酸またはそのエステルをポリ（アルキレンオキシド）グリコールまたは炭化水素グリコール（または二塩基性酸もしくはその混合物）及び過剰モル量の低分子量ジオールと共に触媒の存在下にて約150～260℃及び0.05～0.5MPaの圧力、通常は周囲圧力で加熱することを含む。低融点ブロックを与えるグリコールまたは二塩基性酸をグリコールの場合はジカルボン酸によるか、または二塩基性酸の場合は低分子量ジオールにより与えられる二官能性基を通して重合体中に配合される。重合体中に配合される二官能性基の特定の量は変わり、そして高及び低融点ブロックの分子量及び比並びにブロック上の官能基に依存する。しかしながら、すべての場合に二官能性基は重合体の全重量の少量を

低融点ブロックを与える際に使用し得る代表的な炭化水素グリコールまたは二塩基性酸誘導体にはポリブタジエンまたはポリイソプレングリコール及びこれらの物質の飽和炭素化生成物が含まれる。またポリイソブチレン／ジエン共重合体の酸化により生成されるジカルボン酸も有用な物質である。ダイマー酸、殊により高度に精製されたものは低融点ブロックを与えるために、単独でか、または他の低融点化合物例えばポリ（アルキレンオキシド）グリコールと組合わせて使用し得る有用な炭化水素二塩基性酸である。

本明細書に記載するフィルム生成用分子量のマルチブロックコポリエステルは本分野で公知の方法により製造し得る。ポリ（アルキレンオキシド）グリコールもしくは炭化水素グリコールまたは二塩基性酸により低融点ブロックが与えられるコポリエステルはエステル交換に続いての重縮合により容易に製造される。低融点ブロックがポリエステルグリコールにより与えられる場合、エステル交換が重合体のブロック性（blockiness）を

-24-

構成する。

温度、触媒、グリコール過剰量及び装置に依存して、この反応は数分間、例えば約2分間から数時間、例えば約2時間以内に完了し得る。この方法により過剰の短鎖ジオールの蒸留により高分子量マルチブロックコポリエステルに移行し得る低分子量予備重合体が調整される。第二の工程段階は「重縮合」として公知である。

この重縮合中に追加のエステル交換が生じ、これにより重合体の増加が起こる。この最終の蒸留または重縮合が約670Paより低圧、好ましくは約250Paより低圧、及び約200～280℃、好ましくは約220～260℃で約2時間より短時間、例えば約0.5～1.5時間行う場合に最良の結果が得られる。広範囲の触媒を使用し得るが、単独でか、または酢酸マグネシウムまたはカルシウムと組合わせて用いられる有機チタネート例えばテトラブチルチタネートが好ましい。触媒は全反応体を基準として約0.005～2.0重量%の量で存在させるべきである。



アミン1モルと反応させることにより製造し得る。好ましくは、ジイミドはコポリエステル組成物に加える場合に通常は約2 $\mu$ mの平均粒径の粒子を有する細かく分割された形状であるべきある。代表的な含塩素耐燃剤にはヘキサクロロシクロペンタジエン、クロレンジン酸、炭素原子6～12個を有するクロロアルコール、ペンタエリトリールクロロヒドリン、塩素化されたアルキルアリアルエーテル、クロロスチレン、クロロビフェニル、塩素化された4,4'-ビス-ヒドロキシビフェニル、塩素化されたナフタレン、塩素化されたビスフェノールA及びグリシジルエーテル並びにテトラクロロフタル酸を含めた種々の塩素化されたパラフィン及び塩素化された環式脂肪族化合物が含まれる。

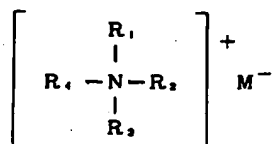
場合によつて少量の五酸化アンチモンを含む三酸化アンチモンは含臭素または含塩素耐燃剤1部当たり約0.20～1.5部、好ましくは約0.3～0.6部の量でマルチープロツクコポリエステル中に配合される。いずれの商業的に入手できる

三酸化アンチモンでもコポリエステル組成物中に使用し得る。小さい粒径、例えば0.2～0.25 $\mu$ mのものを用いることが便利である。

火炎に曝された場合に滴下を最少にするか、または除去するために、マルチープロツクコポリエステル組成物は親有機性粘土、煙霧コロイド状シリカまたはポリテトラフルオロエチレンである滴下抑制剤を含む。すべての場合に小さい粒径、例えば約200 $\mu$ mより小さいものを用いることが便利である。

親有機性粘土はマルチープロツクコポリエステル100部当たり少なくとも1部、好ましくは約2～10部、最も好ましくは3～7部の量でコポリエステル組成物中に存在させる。用いる親有機性粘土は少なくとも1つの第四級アンモニウム塩と少なくとも75meq/100g粘土のイオン交換容量を有するスメクタイト型の粘土との反応生成物であり、その際に該第四級アンモニウム塩は式

-31-



式中、M<sup>-</sup>は塩素、臭素、ヨウ素、亜硝酸、水酸基、酢酸、メチル硫酸イオン及びその混合物よりなる群から選ばれ、R<sub>1</sub>は炭素原子12～22個を有するアルキル基であり、そしてR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は水素、炭素原子1～22個を含むアルキル基、アリール基及びアルキル鎖に炭素原子1～22個を含むアラルキル基よりなる群から選ぶ、を有する。

必要とされる親有機性粘土を調製する際に用いるスメクタイト型粘土にはベントナイトモンモリロナイト、ヘクトライト及びサボナイト粘土が含まれ、ベントナイト及びヘクトライト粘土が好ましい。粘土は少なくとも75meq/100g粘

-32-

土、好ましくは少なくとも95meq/100g粘土のイオン交換容量を有すべきである。イオン交換により粘土を改質化する際に有用な第四級アンモニウム塩は少なくとも1つの炭素原子12～22個を有する長鎖アルキル置換基を有する陽イオンを含まなければならない。経済的な理由から、殆どどの商業的に入手される有用な第四級アンモニウム塩は原理的にはオクタデシル基である水素化されたタロウ(tallow)から誘導される1個またはそれ以上のアルキル基を有する。好適な陰イオンである。本発明により必要とされる親有機性粘土を調製する際に有用である代表的な第四級アンモニウム塩には塩化メチルベンジルジ(水素化されたタロウ)アンモニウム、塩化ジメチルベンジル(水素化されたタロウ)アンモニウム、塩化ジメチルジ(水素化されたタロウ)アンモニウム、塩化メチルトリ(水素化されたタロウ)アンモニウム、及び塩化ベンジルトリ(水素化されたタロウ)アンモニウムが含まれる。特に好適な粘土は10～90重量%の塩化ジメチルベンジル(水素

化されたタロウ)アンモニウム及び塩化ジメチルジ(水素化されたタロウ)アンモニウムの混合物で処理されたベントナイトである。

マルチーブロックコポリエステル組成物はコポリエステル100部当たり少なくとも約2部、好ましくは約3~20部、最も好ましくは3~8部の滴下抑制用煙霧コロイド状シリカを含有し得る。通常、滴下抑制剤は500mμより小、最も好ましくは100mμより小の平均粒径を有する。

マルチーブロックコポリエステル組成物は有効な滴下抑制剤としてマルチーブロックコポリエステル100部当たり少なくとも約0.2部、好ましくは0.2~2部、最も好ましくは0.2~1部のポリテトラフルオロエチレンを含有し得る。ポリテトラフルオロエチレンは通常微粉末である。

燃焼するコポリエステル組成物からの大量のスス発生を防止し、そしてチャーの生成を促進するためにコポリエステルにマルチーブロックコポリエステル100部当たり約5~100部、好ましくは5~60部の量でアルミナ三水和物を加える必

要がある。場合により、そして好ましくはマルチーブロックコポリエステル100部当たり約100部まで、好ましくは5~60部の炭酸カルシウムを組成物に加えて得る。炭酸カルシウムの添加は高温でのススの減少及びチャーの発生に役立つ。アルミナ三水和物及び炭酸カルシウムの組合せを用いる場合、アルミナ三水和物及び炭酸カルシウムの全量はマルチーブロックコポリエステルで、100部当たり約140部より少、好ましくは約80部より少である。アルミナ三水和物及び炭酸カルシウムはコポリエステルから発生されるススの量を実質的に減少させ、一方同時にチャー生成をかなり増大させるように相乗的に作用すると考えられる。本明細書に記載されるように、アラバホ・スモーク・チャンバー(Arapahoe Smoke Chamber)及びチャー・テスト(Char Test)により測定に際してスス発生は一般に約6~15から2~10容量%に減少し、そしてチャー生成は約1~12%から14~42%に増大し得る。

本明細書に記載されるように、本発明の組成物

-35-

はアンダーライタース・ラボラトリーズ社(Underwriters Laboratories Inc.)の改良されたUL-94試験でV-0の可燃性の評価を示し、そしてアラバホ・スモーク・チャンバー及びチャー・テストにおいて減少されたスス及び増大されたチャーを示すのみでなく、スタイナー・トンネル・テスト(Steiner Tunnel Test)(UL-910)において組成物で被覆されたケーブルの束はすべての試験の段階(phase)を通過した。

本発明の組成物を製造するために、添加物をコポリエステルの均一な混合を与えるいずれの方法も使用し得る。好適な方法にはすべての成分を一括に乾式配合し、続いてシングルもしくはツインスクリープ押出混合機または内部混合機例えばファレル・コンティニユアス・ミキサー

(Farrell Continuous Mixer)(FCM)中にてコポリエステルの融点以上の温度で熔融配合することが含まれる。また組成物はバッチ混合機または攪拌された容器中にて耐燃剤、三酸化アンチモン、滴下抑制剤例えば親有機性粘土、アルミナ三

-36-

水和物、及び場合によつては炭酸カルシウムを熔融したコポリエステルに加えることにより製造し得る。固体成分はいずれの順序で別々に加えて得るか。または必要に応じて熔融したコポリエステルに加える前に乾式配合し得る。

他の便利な本発明の組成物の製造方法は少量のコポリエステルと一緒に耐燃剤、三酸化アンチモン、滴下抑制剤、アルミナ三水和物及び炭酸カルシウムの濃縮されたマスターバッチ(master-batch)を用いる。通常濃縮されたマスターバッチは添加成分をペレット中に結合させる際に役立つ15~35重量%のコポリエステルを含む。濃縮された添加成分のペレットを不変のコポリエステルのペレットと乾式配合することができ、そしてペレット配合物はまた射出成形機または押出機に直接供給して耐燃性でスス発生が低く、チャー生成が高い加工された製品を直接生成させ得る。必要とされる濃厚物は前記の如き混合方法により調製し得る。

本発明のコポリエステルを熱及び/または光に

対して安定化させることが通常望ましい。この目的のために酸化防止剤例えば立体障害のあるフェノールまたはアリールアミンが有効である。これらの酸化防止剤とチオジプロピオン酸のエステル、メルカプチド、亜リン酸エステルなどとの混合物が有用である。光に対する安定化はUV-吸収剤及び/または立体障害のあるアミン光安定剤を混合することにより得られる。これらの種々の薬剤をコポリエステル中に用いることは本分野に精通せる者には公知である。これらの添加物に加えて、必要に応じて少量の充てん剤及び着色剤並びに処理助剤例えばステアリン酸を加え得る。

本発明の組成物を種々の方法例えば射出成形、圧縮成形及び押出により容易に処理し得る。ケーブルジャケットを製造する際に押出技術を用いる。

実施例

本発明を更に説明する次の実施例において、特記せぬ限り部及び百分率は重量によるものとする。

コポリエステルAは次の方法により製造した：  
蒸留カラム及びフラスコの内径と一致するように

-39-

生じた粘稠な溶融生成物を窒素大気中にて（水及び酸素を含め）フラスコから引き出し、そして冷却した。生じた重合体は190℃で測定した際に5.4g/10分間のメルト・インデックスを有していた。細断後、重合体を200℃で3~4mmのストランドに押出し、そして長さ4~5mmのペレットに切断した。この重合体における低融点ブロックに対する高融点ブロックの重量比は1:0.92であつた。

コポリエステルBは約3重量%のジエチレングリコールジグリシジルエーテルで改質化された、高融点ポリ（ブチレンテレフタレート）ブロック及び低融点ポリ（イブシロン-カプロラクトン）ブロックを1:0.74の重量比で含む重合体である。重合体は220℃で5.2g/10分間のメルト・インデックスを有し、そして米国特許第4,500,686号の第7欄、50~59行に記載されるように製造した。

コポリエステルCは次の成分及び量を用いる以外はコポリエステルAの調製に用いた方法により

切断され、そしてフラスコの底から約3mmの位置にあるパドルを有するステンレス・スチール製攪拌機を備えたフラスコに次の出発物質を充てんした：テレフタル酸ジメチル62部、イソフタル酸ジメチル18部、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール（数平均分子量1000）70部、1,4-ブタンジオール50部、N,N'-ヘキサメチレンビス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナムアミド）0.23部、N,N'-トリメチレンビス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナムアミド）0.23部。

フラスコを160℃の油浴中に置き、5分間攪拌し、次にテトラブチルチタネート0.3部を加えた。1時間にわたって温度を徐々に250℃に上昇させた際にメタノールが反応混合物から蒸留された。温度が250℃に達した場合、圧力は20分以内に約270Paに徐々に減少した。重合塊を250℃で55~90分間攪拌した。窒素下で真空を放出することにより縮合重合を断続し、

-40-

製造した。

成 分	部
ジメチルテレフタレート	39.5
ジメチルイソフタレート	11.4
1,4-ブタンジオール	35.0
エチレンオキシド-チヤツピングされた ポリ（プロピレンオキシド）グリコール、 分子量2150、エチレンオキシド 含有量、28%	42.6
4,4'-ビス（ $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチル ベンジル）ジフェニルアミン	1.0
1,2,4-ベンゼントリカルボン酸 トリメチル	0.2
テトラブチルチタネート	0.3

生じた重合体は190℃で約5g/10分間のメルト・インデックスを有していた。この重合体における低融点ブロックに対する高融点ブロックの比は1:0.79であつた。

コポリエステルDは次の成分及び量を用いる以外はコポリエステルAの調製に用いた方法により製造した。

成分	部
ジメチルテレフタレート	31.4
ジメチルイソフタレート	9.1
エチレンオキシド-キヤツピング されたポリ(プロピレンオキシド) グリコール、分子量2150、 エチレンオキシド含有量、28%	55
1,4-ブタンジオール	24
N, N'-ヘキサメチレンビス (3,5-ジ- <i>tert</i> -ブチル-4- ヒドロキシ-ヒドロキシナムアミド)	0.2
N, N'-トリメチレンビス (3,5-ジ- <i>tert</i> -ブチル-4- ヒドロキシ-ヒドロキシナムアミド)	0.2
ビス(1,2,2,6,6- ペンタメチル-4-ビペリジニル) n-ブチル(3,5-ジ- <i>tert</i> -ブチル- 4-ヒドロキシ-ベンジル)マロネート	0.4
1,2,4-ベンゼントリカルボン酸 トリメチル	0.4
テトラブチルチタネート	0.4

生じた重合体は190℃で約10.9g/10分間のメルト・インデックスを有していた。この重合体における低融点ブロックに対する高融点ブロックの比は1:1.30であつた。

-43-

製造した。

成分	部
ジメチルテレフタレート	75
ポリ(テトラメチレンオキシド) グリコール(数平均分子量1000)	16
1,4-ブタンジオール	48
N, N'-ヘキサメチレンビス (3,5-ジ- <i>tert</i> -ブチル-4- ヒドロキシ-ヒドロキシナムアミド)	0.15
N, N'-トリメチレンビス (3,5-ジ- <i>tert</i> -ブチル-4- ヒドロキシ-ヒドロキシナムアミド)	0.15
テトラブチルチタネート	0.2

生じた重合体は240℃で約12.5g/10分間のメルト・インデックスを有していた。この重合体における低融点ブロックに対する高融点ブロックの比は1:0.19であつた。

コポリエステルGは次の成分及び量を用いる以外はコポリエステルAの調製に用いた方法により製造した。

コポリエステルEは次の成分及び量を用いる以外はコポリエステルAの調製に用いた方法により製造した。

成分	部
ジメチルテレフタレート	66.5
ポリ(テトラメチレンオキシド) グリコール(数平均分子量1000)	26.6
1,4-ブタンジオール	41.7
N, N'-ヘキサメチレンビス (3,5-ジ- <i>tert</i> -ブチル-4- ヒドロキシ-ヒドロキシナムアミド)	0.15
N, N'-トリメチレンビス (3,5-ジ- <i>tert</i> -ブチル-4- ヒドロキシ-ヒドロキシナムアミド)	0.15
テトラブチルチタネート	0.3

生じた重合体は230℃で約9g/10分間のメルト・インデックスを有していた。この重合体における低融点ブロックに対する高融点ブロックの比は1:0.38であつた。

コポリエステルFは次の成分及び量を用いる以外はコポリエステルAの調製に用いた方法により

-44-

成分	部
ジメチルテレフタレート	66
ポリ(テトラメチレンオキシド) グリコール(数平均分子量1000)	22.1
1,6-ヘキサジオール	17.5
1,4-ブタンジオール	25
N, N'-ヘキサメチレンビス (3,5-ジ- <i>tert</i> -ブチル-4- ヒドロキシ-ヒドロキシナムアミド)	0.15
N, N'-トリメチレンビス (3,5-ジ- <i>tert</i> -ブチル-4- ヒドロキシ-ヒドロキシナムアミド)	0.15
テトラブチルチタネート	0.2

生じた重合体は190℃で約8.2g/10分間のメルト・インデックスを有していた。この重合体における低融点ブロックに対する高融点ブロックの比は1:0.30であつた。

アラバホ・スモーク・チヤンバー及びチヤ-

テスト

アラバホ・スモーク・チヤンバー、モデル

705、アラバホ・ケミカルド、ボウルダー、コロラドを用いるスス及びチヤ-発生測定は次の

通りである：熱可塑性コポリエステル組成物の  
 $38.1 \times 12.7 \times 3.175 \text{ mm}$   
 $(1-1/2" \times 1/2" \times 1/8")$  の成形試  
 料を校正されたアロバンバーナーを用いて4.5  
 $\text{cfm}$  ( $0.13 \text{ m}^3/\text{分}$ ) の空気流中で30秒  
 間燃焼させた。ススを濾紙上に捕集し、そして秤  
 量した。試料上に残るチャーを除去し、そして秤  
 量した。%スス及び%チャーは次のように計算し  
 た。

$$\% \text{スス} = \frac{\text{スス重量}}{\text{燃焼した全量}} \times 100$$

$$\% \text{チャー} = \frac{\text{チャー重量}}{\text{燃焼した全量}} \times 100$$

次の実施例で製造される重合体組成物の特性を  
 測定する際に次のASTM法を用いた。

-47-

親有機性粘土はベントナイトと塩化ジメチルジ  
 (水素化されたタロウ) アンモニウム83重量%  
 及び塩化メチルベンジルジ(水素化されたタロウ)  
 アンモニウム17重量%の混合物の反応生成物で  
 ある。親有機性粘土は熱重量分析により約700  
 $^{\circ}\text{C}$ で60重量%の不揮発分を含んでいる。

煙霧コロイド状シリカはCabosil® S-17で  
 ある。

ポリテトラフルオロエチレンは分散生成された  
 粉末である。

#### 実施例1

耐熱性の、スス発生率の低い、チャーの率が高  
 い組成物を次の表に示される成分及び量から製造  
 した：



引張強さ及び破断時の伸び	D-412
ズボン引張強さ	D-470*
メルト・フロー・インデックス	D1235
ねじりモジュラス (Clash-berg)	D1043
シヨアD硬さ	D2240

\* 引裂の点でのネッキング・ダウン (necking  
 down) を防止するために試料の長軸上の  
 $3.8 \text{ cm}$  で切断される  $3.8 \times 7.6 \text{ cm}$   
 の試料を用いることにより改質化。引裂速度  
 は  $127 \text{ cm/分}$  である。

可燃性はアンダーライターズ・ラボラトリーズ  
 社、スタンダードUL94、1980の縦型燃焼  
 試験により測定した。UL94試験は試験片の調  
 整状態により改良した。改良した試験片の調整は  
 次の通りである：5個の試験片を熱風循環乾燥器  
 中にて  $100^{\circ}\text{C}$  で2時間設置し、次に試験前にデ  
 シケータ中にて無水塩化カルシウム上で2時間室  
 温で冷却した。V-Oの級はV-2の級より高度  
 の耐燃性を示す。

-48-

成 分	重量部
コポリエステルA	100
N, N'-エチレンビス (テトラプロモフタルイミド)	25
三酸化アンチモン (Laurel Fireshield® Ultrafine II)	12.5
親有機性粘土 (平均粒径、 $4.4 \mu\text{m}$ )	5
アルミナ三水和物 (平均粒径、 $1.1 \mu\text{m}$ )	20
炭酸カルシウム (平均粒径、 $3.0 \mu\text{m}$ )	20

この物質を乾燥配合し、そして乾燥配合物を約  
 $200^{\circ}\text{C}$  に加熱したブラベンダー・プレッパ・セ  
 ンター (Brabender Prep Center)、バツチ・シ  
 グマ・ブレード混合機上で粉碎した。組成物を造  
 粒し、そして  $200^{\circ}\text{C}$  で圧縮成形した。  $127 \text{ mm}$   
 $\times 12.7 \text{ mm} \times 1.6 \text{ mm}$  ( $5" \times 1/2" \times 1/16"$ ) 及  
 び  $127 \text{ mm} \times 12.7 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$  ( $5" \times$   
 $1/2" \times 1/32"$ ) の試験片を圧縮成形によ  
 り製造した。上記の改良されたUL-94試験に  
 よる  $1.6 \text{ mm}$  及び  $0.8 \text{ mm}$  の試験片の厚さで

試験結果により組成物はV-Oであり、そしてい  
ずれの発火後の燃焼中でも殆んど滴下しないこと  
が示された。加えて、試験片はアルミナ三水和物  
及び炭酸カルシウムを含有しない以外は実施例1  
の組成物と同様である改質化されていない比較の  
耐燃性コポリエステルAと比較して予期せずに減  
少したスス発生及び増大したチャー生成を示した。

## 特 性

## 23℃での応力/ひずみ

10%でのモジュラス、MPa  
100%でのモジュラス、MPa  
200%でのモジュラス、MPa  
300%でのモジュラス、MPa  
引張強さ、MPa

実施例1  
の組成 比較の耐燃性  
コポリエステル

破断時の伸び、%  
スポン引裂強さ、KN/m  
190℃でのメルト・フロー・  
インデックス、g/10分間  
シヨアド硬さ  
アラバホ・スモーク・チャンバ-  
及びチャー・テスト  
%スス、  
%チャー、

## UL-94 (改良)

1. 6mm、厚さ  
0. 96mm、厚さ

ねじりモジュラス  
(Clash-Berg) MPa

23℃  
-30℃

6.72  
8.45  
8.45  
8.62  
8.62  
350  
67.9  
2.8  
49  
7.4  
22.7  
39.8  
80.8  
41.8  
83.6  
8.38  
8.97  
8.79  
8.97  
9.57  
500  
55.3  
3.0  
47  
9.4  
11.7  
V-0  
V-0  
V-0  
V-0  
41.8  
83.6

-51-

## 実施例2

耐燃性組成物を次の表に示す成分及び量から製  
造した：

成 分	重 量 部					
	2A	2B	2C	2D	2E	2F
コポリエステルC	100	100	100	100	100	100
N, N'-エチレンビス (テトラプロモアタリミド)	25	25	25	25	25	25
三酸化アンチモン	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
親油性粘土	5	5	5	5	5	5
アルミナ三水和物	20	20	40	40	40	80
炭酸カルシウム	20	40	20	40	60	80

-52-

この成分を実施例 1 に記載されるように加熱されたシグマ・ブレード混合機中で混合した。試験片を実施例 1 と同様に 200℃ で製造し、そして上記の改良された UL-94 により V-O に分類された。この試験片は燃焼中に滴下しなかった。



-55-

## 特 性

23℃での応力-ひずみ	2 A	2 B	2 C	2 D	2 E	2 F
10%でのモジュラス、MPa	4.52	7.31	8.00			
引張強さ、MPa	10.35	10.69	11.03			
破断時の伸び、%	15	25	15			
スポン引裂強さ、KN/m	17.5	18.1	13.7			
190℃でのメルト・フロー・インデックス、g/10分間	0.38	1.1	1.4	1.3	0.84	1.04
シヨアD硬さ	51	53	53	-	-	-
アラバホ・スモーク・チャンバー及びチャー・テスト						
%スス	9.2	5.6	7.0	5.0	6.6	4.9
%チャー	26.3	36.4	31.6	36.2	36.0	41.8
UL-94 (改良)						
1.6mm厚さ	V-0	V-0	V-0	-	-	-
0.8mm厚さ	V-0	V-0	V-0	-	-	-
ねじりモジュラス (Clash-Berg) MPa						
23℃	36.8	42.7	29.5	-	-	-
-15℃	73.6	-	-	-	-	-
-20℃	-	107	82.8	-	-	-
-30℃	-	-	80.3	-	-	-

## 実施例 3

耐燃性組成物を次の表に示される成分及び量から製造した：

成 分	重量部				
	A*	B	C*	D	E*
コポリエステルA	100	100	-	-	-
コポリエステルD	-	-	100	100	-
コポリエステルF	-	-	-	-	100
N, N'-エチレンビス (テトラプロモフタルイミド)	25	25	25	25	25
三酸化アンチモン	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
親有機性粘土	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
アルミナ三水和物	-	20.0	-	20.0	-
炭酸カルシウム	-	40.0	-	40.0	-
ステアリン酸	-	1.0	-	1.0	-

\* A、C及びEは比較例である。

-57-

この成分を実施例 1 に記載の通りに加熱したシグマ・ブレード混合機中で混合した。試験片を実施例 1 の通りに 200℃で製造した。試験片は燃焼中に滴下しなかった。

-58-

特 性	燃 焼 性 質			
メルト・フロー・インデックス、 190℃で10分間 240℃で10分間	8.02	4.1	8.86	6.08
アラバホ・スモーク・チャンパー 及びチャー・テスト	-	-	-	23.6
%スス	10.8, 8.1	12.3, 7.6, 4.0(a)	7.7, 7.9	7.5, 6.9
%チャー	4.4, 1.2	28.1, 22.9, 32.9(a)	3.7, 3.7	18.6, 24.9
UL-94 (改良)	V-0	V-0	V-0	V-0
0.96mm厚さ	V-0	V-0	V-0	V-0
1.6mm厚さ	V-0	V-0	V-0	V-0

-59-

-402-

-60-



(a) 実施3日は乏しい再現性を与えるため、  
ファレル・コンティニューアス・ミキサー  
(Farrell Continuous Mixer) を用いて  
約650kgのスケールにスケールアップした。スス%は6.8であり、そして  
チャ-%は30.7であつた。

#### 実施例4

耐燃性組成物を次の表に示す成分及び量から製造した。

成 分	重量部				
	A*	B	C	D	E*
ゴポリエステルG	100	100	-	-	-
ゴポリエステルA	-	-	100	100	-
ゴポリエステルE	-	-	-	-	100
N, N'-エチレンビス (テトラプロプロモフタルイミド)	25	25	25	25	25
三酸化アンチモン	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
顔有機性粘土	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
アルミナ三水和物	-	20.0	6.0	54.0	-
炭酸カルシウム	-	40.0	54.0	6.0	-
ステアリン酸	-	1.0	1.0	1.0	-

\* A及びEは比較例である。

-61-

この成分を実施例1に記載の通りに加熱したシ  
グマ・ブレード混合機中で混合した。試験片を実  
施例1の通りに200℃で製造した。試験片は燃  
焼中に滴下しなかつた。

-62-

特 性

メルト・フロー・インデックス、

190℃でのg/10分間  
230℃でのg/10分間

アラバハ・スモーク・チャンパー  
及びチャ-・テスト

%スス

%チャ-

2.47 1.58 1.98 1.25 -  
- - - 0.95 0.44

14.3, 8.0, 7.3, 5.1, 10.2, 6.4,  
13.6 9.8 5.6 5.8 9.4 6.9

8.9, 30.4, 22.5, 27.9, 6.5, 23.9,  
9.0 35.7 22.6 26.8 5.8 26.8

## 実施例 5

耐燃性組成物を次の表に示す成分及び量から製造した。

成 分	重量部		
	A	B	C
コポリエステルC	100	100	100
ドデカクロロドデカヒドロジメタンジベンゾシクロオクタン	35	-	35
オキシデンタル HRS 3096*	-	35	-
酸化アンチモン	12.5	12.5	12.5
親有機性粘土	5	5	5
アルミナ三水和物	20	20	20
炭酸カルシウム	40	40	40
ステアリン酸	1	1	1

\* HRS 3096 : 2, 2' - (1, 2-エタンジオール) ビス [ヘキサクロロテトラヒドロ - (9C-ジオール)] - 4, 7-メタノール - 1H-イソエンド - 1, 3- (2H) - ジオン

-85-

成 分	重量部					
	A	B	C	D	E	F
コポリエステルA	100	100	100	100	100	100
N,N'-エチレンビス (テトラブプロモフタルイミド)	25	25	25	12	12	6
酸化アンチモン	12.5	12.5	12.5	6	6	6
アルミミナ三水和物 (1)	-	-	30	50	40	50
アルミミナ三水和物 (2)	40	60	30	-	-	-
炭酸カルシウム	20	-	-	25	20	20
親有機性粘土	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

(1) 粒径、40μm、  
(2) 粒径、11μm

-87-

この成分を実施例 1 に記載の通りに加熱したシグマ・ブレード混合機中で混合した。試験片を実施例 1 の通りに 200℃ で製造した。試験片は燃焼中に滴下しなかった。

## 特 性

メルト・フロー・インデックス (190℃でのg / 10分間)	2.8	2.3	2.6
アラバホ・スモーク・チャンバー 及びチャー・テスト			
%スス	5.2	5.4	5.2
%チャー	25	28.1	27.5
UL-94評価	V-0	V-0	V-0

## 実施例 6

耐燃性組成物を次の表に示される成分及び量から製造した。



-88-

この製造を実施例 1 に記載の通りに加熱したシグマ・ブレード混合機中で混合した。試験片を実施例 1 の通りに 200℃ で製造した。試験片は燃焼時に滴下しなかった。



-404-

-88-

## 実施例 7

耐燃性組成物を次の表に示す成分及び量から製造した。

成 分	重量部	
	A	B*
コポリエステルA	100	100
N, N'-エチレンビス (テトラプロモフタルイミド)	25	25
酸化アンチモン	13	13
煙霧コロイド状シリカ	5	5
アルミナ三水和物	20	-
炭酸カルシウム	40	-
ステアリン酸	1.0	-

\* Bは比較例である。

この成分を実施例 1 に記載の通りに加熱したジグマ・ブレード混合機中で混合した。試験片を実施例 1 の通りに 200℃で製造した。

特 性	2.0	2.8	2.5	2.5	2.5	3.1	2.5
メルト・フロー・インデックス (190℃でのg/10分間)							
アラバホ・スモーク・チャンパー 及びチャー・テスト							
%スス	3.4	4.3	4.8	2.3	3.1	2.5	
%チャー	38.2	23.8	22.1	32.2	28.7	30.6	
UL-94 評価	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

-69-

## 特 性

メルト・インデックス (190℃でのg/10分間)	3.0	5.7
アラバホ・スモーク・チャンパー 及びチャー・テスト		
%スス	8.2	8.9
%チャー	28.8	7.8

## 実施例 8

耐燃性組成物を次の表に示す成分及び量から製造した。

成 分	重量部
コポリエステルD	100
N, N'-エチレンビス (テトラプロモフタルイミド)	25
酸化アンチモン	12.5
親有機性粘土	5
アルミナ三水和物	20
炭酸カルシウム	40
ステアリン	1

この成分を実施例 1 に記載される通りに加熱したジグマ・ブレード混合機中で混合した。試験片を実施例 1 の通りに 200℃で製造した。



-71-



-72-

## 特 性

メルト・フロー・インデックス (220℃でのg/10分間)	2
アラバホ・スモーク・チャンバー 及びチャー・テスト	
%スス	8.9
%チャー	21.2

## 実施例9

耐熱性組成物を次の表に示す成分及び量から製造した。

## 成 分

	重量部	
	A	B*
コポリエステルG	100	100
ポリ(テトラプロモビス フエノールA-カーボネート)	31	31
酸化アンチモン	9.8	9.8
ポリテトラフルオロエチレン	0.5	0.5
アルミナ三水和物	21.2	-
炭酸カルシウム	42.4	-
ステアリン酸	1.1	-

\* Bは比較例である。

この成分を実施例1に記載の通りに加熱したシグマ・ブレード混合機中で混合した。試験片を実施例1の通りに200℃で製造した。

-73-

-74-

## 特 性

メルト・フロー・インデックス 190℃でのg/10分間	4.2	7.3
アラバホ・スモーク・チャンバー 及びチャー・テスト		
%スス	8	11.2
%チャー	14.2	3.4

## 実施例10

各々0.14~0.15mmのテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(デュ・ボン Teflon® FEP)で絶縁された24ゲージ銅線の25対の束を実施例3Bの組成物0.25mmで押出被覆した。また被覆組成物においてコポリエステルAの代わりにコポリエステルCを用いて第二の試料を製造した。被覆したケーブルをアンダーライダース、ラボラトリーUL-912「テスト・メソッド・フォー・ファイア・アンド、スモーク・キャラクター<sup>1</sup>ステツクス、オブ・エレクトリカル・アンド・オプティカ

ル・ファイバー・ケーブルズ-コード・ユーズド・イル・エア-ハンドリング・スペースイズ(Test Method for Fire and Smoke Characteristics of Electrical and Optical Fiber Cables used in Air-Handling Spaces)」によりULスタイナー・トンネル(Steine Tunnel)を用いて試験した。その結果を下に示す。

-75-

-406-

-76-

2つの実験用ケーブル試料はすべての項目においてスタイナー・トンネル試験に合格した。

試料	最大火炎伝播距離		光学的密度	
	71-ト	メートル	ピー2	平均
実施例3Bのケーブル	3.5	1.067	0.38	0.10
実施例2Bのケーブル	3.5	1.067	0.34	0.11
試験合格に 対する最大値	5.0	1.524	0.50	0.15

特許出願人 イー・アイ・デュボン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー

代理人 弁理士 小田 島 平 吉  
外1名



-77-

-78-

第1頁の続き

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

C 08 L 67/02

//(C 08 L 67/02  
27:18)

識別記号

K J X  
L P A

庁内整理番号

C-6904-4J  
E-6904-4J

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**